CANMET

RAPPORT 83-9F

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RADIUM-226 DANS LES MINERAIS D'URANIUM DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DL-1a, BL-4a, DH-1a, ET BL-5

C.W. SMITH ET H.F. STEGER

This document is an unedited report prepared primarily for internal use. It does not represent final expression of the opinion of the Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)

Ce document est un rapport provisoire non-révisé et rédigé principalement pour fin de diffusion et de documentation interne. Il ne représente nullement l'expression définitive de l'opinion du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET)

MICROMEDIA
JUL 28 1984

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

MAI 1983

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

84- 3619 /

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

Nº de catalogue M38-13/83-9F
ISBN 0-660-91290-2

Canada: $2.25
à l'étranger: $2.70

Prix sujet à changement sans avis préalable

RADIUM-226 DANS LES MINERAIS D'URANIUM DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DL-1a, BL-4a, DH-1a et BL-5

RADIUM-226 IN CERTIFIED URANIUM REFERENCE ORES DL-1a, BL-4a, DH-1a AND BL-5

par/by

C.W. Smith* et/and H.F. Steger*

SYNOPSIS

La radioactivité du ^{226}Ra des minerais de référence d'uranium BL-4a et BL-5 et des minerais de référence d'uranium et de thorium DL-1a et DH-1a a été déterminée par un programme interlaboratoires. Douze des treize participants ont employé, pour but de la calibration, des solutions du radium certifées par le United States National Bureau of Standards (NBS). Les valeurs recommandées de la radioactivité du ^{226}Ra et les paramètres associés ont été calculés par une analyse statistique des résultats. Dans tous les cas, les valeurs recommandées sont conformes aux radioactivités prévues (avec un écart inférieur à 2%) si on accepte l'hypothèse d'un équilibre séculaire pour la chaîne de désintégration d'l'uranium-238.

Les valeurs recommandées de la radioactivité du radium sont 1,40; 15,5; 31,5; 857 Bq g^{-1} pour le DL-1a, BL-4a, DH-1a et BL-5, respectivement.

Radium-226 radioactivity in uranium reference ores BL-4a and BL-5 and uranium-thorium reference ores DL-1a and DH-1a was determined in an interlaboratory program. Twelve of thirteen participants used certified radium solutions from the United States National Bureau of Standards (NBS) for calibration purposes. Recommended values of ^{226}Ra activity and associated parameters were calculated by statistical treatment of the results. In all cases, the recommended values are within 2% of activities predicted assuming secular equilibrium in the ^{238}U decay series.

The recommended values for radium activity are 1.40, 15.5, 31.5 and 857 Bq g^{-1} for DL-1a, BL-4a, DH-1a and BL-5, respectively.

---

*Chercheurs scientifiques, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa/*Research Scientists, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SYNOPSIS	1
INTRODUCTION	1
PROGRAMME INTERLABORATOIRE	1
ÉVALUATION DES VALEURS RECOMMANDÉES ET ESTIMATION DES INCERTITUDES	2
ANALYSE DES RÉSULTATS	5
BIBLIOGRAPHIE	8
ANNEXE A - LABORATOIRES PARTICIPANTS	A-11
- RAPPORTS DES LABORATOIRES SOUS CONTRAT	A-12
ANNEXE B - RÉSUMÉ DES MÉTHODES	B-15
ANNEXE C - ESTIMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ DU RADIUM DANS LE BL-5	C-21
BIBLIOGRAPHIE POUR LES ANNEXES	C-23

TABLEAUX

N°.		
1.	Valeurs recommandées et paramètres statistiques pour le ^{226}Ra, Bq g^{-1}	2
2.	Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le DL-1a	3
3.	Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le BL-4a	3
4.	Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le DH-1a	4
5.	Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le BL-5	4
6.	Comparaison des activités du ^{226}Ra recommandées avec les activités prévues pour le rapport $^{238}U/^{226}Ra$ en conditions d'équilibre séculaire	5
7.	Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour le ^{226}Ra	7
8.	Rapports présentés par les participants sous contrats terminés en janvier 1983	A-12
9.	Résumé des méthodes radiochimiques	B-15
10.	Résumé des méthodes de mesure pour le ^{226}Ra	B-16
11.	Taux de comptage des pics photoélectriques nets pour des échantillons de BL-5 de 1 g.	C-22
12.	Analyses de variance pour les intensités de spectrométrie gamma	C-22
13.	Estimation des composantes de la variance	C-23

FIGURES

N°		Page
1.	Distribution par rapport aux moyennes recommandées des activités moyennes du ^{226}Ra à l'intérieur des laboratoires	6

INTRODUCTION

Il est nécessaire de disposer de matériaux de référence de composition connue pour les membres importants de la chaîne de désintégration de l'^{238}U, principalement dans le monitorage des isotopes dangereux qui sont des sous-produits du traitement des minerais d'uranium et dans les mesures radiométriques du radium, particulièrement dans le domaine de l'exploration géologique. Dans la première application, les isotopes qui nous intéressent particulièrement sont le ^{226}Ra, le ^{210}Pb, le ^{210}Po et le ^{230}Th. Dans la dernière, on prévoit généralement la teneur en uranium à partir des mesures de rayons gamma du ^{214}Bi et/ou du ^{214}Pb. La précision de cette prévision dépend des rapports d'activité $^{222}Rn/^{226}Ra/^{238}U$, c.-à-d. du degré d'équilibre séculaire dans la chaîne de désintégration.

Le programme interlaboratoire pour l'estimation de l'activité du ^{226}Ra dans le DL-1a, le BL-4a, le DH-1a et le BL-5 décrit par le présent document est la première phase d'un effort accompli dans le cadre du Projet canadien des matériaux de référence certifiés (PCMRC) en vue de fournir des renseignements radiochimiques de pointe sur ces minerais d'uranium et d'uranium/thorium (1-4).

Le DL-1a et le DH-1a sont respectivement des déchets de roche et du minerai trié à la main provenant des mines Denison à Elliot Lake (Ontario). Les principaux minéraux radioactifs sont l'uraninite et la brannerite. Le BL-4a est un mélange de matériaux provenant des mines Fay et Verna des opérations Beaverlodge à Eldorado (Saskatchewan). L'unique minéral radioactif est la pechblende. Le BL-5 est un échantillon trié à la main provenant de Beaverlodge et qui correspond à un concentré à faible teneur en uranium. Le minéral radioactif est l'uraninite. Les mesures radiochimiques préliminaires ont indiqué que la chaîne de désintégration de l'^{238}U approchait l'équilibre séculaire dans le DL-1a, le DH-1a et le BL-5.

PROGRAMME INTERLABORATOIRE

Treize laboratoires indépendants ont fourni des résultats concernant les activités du ^{226}Ra dans deux échantillons identiques de chaque minerai. Cinq laboratoires ont appliqué les méthodes de spectrométrie alpha après avoir fait une séparation radiochimique du radium (αs), deux autres ont fait le comptage total des particules alpha après avoir fait l'isolation du radium, en appliquant des délais de comptage appropriés afin de réduire les effets d'interférence du ^{238}Ra et du ^{224}Ra ($g\alpha$). Trois laboratoires ont appliqué les techniques d'émanation du radon à des échantillons dissous (Rn) et trois autres ont appliqué les méthodes de spectrométrie gamma avec ou sans prétraitement de l'échantillon (γ). Les annexes A et B donnent respectivement la liste des laboratoires participants et le résumé des méthodes utilisées.

On a remis aux participants une ou plusieurs bouteilles de chaque matériau sélectionnées au hasard à partir d'un stock et on leur a demandé de faire quatre dosages similaires sur des échantillons d'une masse minimale de 1 g. On leur a aussi demandé de faire les étalonnages à l'aide de solutions de radium ou NBS: il existe une probabilité de 99% que les incertitudes relatives à la masse en radium de ces solutions soient inférieures à 2%. On a recommandé d'utiliser l'activité $3,657 \times 10^{10} Bq\ g^{-1}$ de ^{226}Ra pour effectuer la conversion d'activité (5,6). Lorsqu'il était possible de le faire, on a fixé les périodes de comptage de façon à recueillir une quantité suffisante de données pour que les incertitudes de comptage net dans chaque mesure de l'échantillon et de l'étalon soient inférieures à 0,4% (1σ), à l'exception du DL-1a pour lequel on visait une valeur de 1%.

On a utilisé le facteur 0,03700 Bq/pCi pour convertir les résultats donnés en pCi/g.

ÉVALUATION DES VALEURS RECOMMANDÉES ET ESTIMATION DES INCERTITUDES

La valeur recommandée (reconnue) pour l'activité du ^{226}Ra est définie comme la moyenne générale de toutes les valeurs particulières obtenues après exclusion des valeurs aberrantes physiques et statistiques. On a appliqué la valeur r_{21} de Dixon au niveau critique de 5% aux valeurs moyennes à l'intérieur de laboratoires pour identifier les valeurs aberrantes probables (7). On n'a cependant trouvé aucune preuve de l'existence de valeurs aberrantes physiques ou statistiques, et on s'est servi de tous les résultats pour calculer les valeurs reconnues.

On a effectué une analyse de variance pour estimer l'incertitude de la valeur reconnue (8). Le modèle statistique appliqué est décrit dans les publications de certification concernant ces matériaux (1,3,4). D'après la valeur de $F_{0,95}$ obtenue pour le nombre approprié de degrés de liberté, la composante de la variance entre les laboratoires était sensiblement plus élevée que la composante à l'intérieur des laboratoires.

On trouve au tableau 1 les activités recommandées pour le ^{226}Ra et les paramètres statistiques connexes. Les limites de confiance (LC) de 95% désignent la plage dans laquelle on prévoit trouver la valeur recommandée dans 95 pour cent des cas d'application d'une analyse identique. Les données analytiques sont présentées dans les tableaux 2 à 5.

Tableau 1 - Valeurs recommandées et paramètres statistiques pour le ^{226}Ra, Bq g^{-1}

Matériau	Nombre de laboratoires	Nombre de résultats	Moyenne	Niv. de conf. de 95% Inférieur	Supérieur	σ_A
DL-1a	13	54	1,40	1,36	1,44	0,05
BL-4a	13	52	15,5	15,0	16,0	0,4
DH-1a	13	55	31,5	30,4	32,6	0,8
BL-5	11	43	857	819	895	28

Tableau 2 - Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le DL-1a

		Bq g^{-1}					Moyenne	E.-T.
Lab-1	(αs)	1,299	1,306	1,288	1,294		1,297	0,007
Lab-2	(gα)	1,39	1,38	1,52	1,49		1,45	0,07
Lab-3	(γ)	1,432	1,451	1,444	1,444		1,443	0,008
Lab-4	(Rn)	1,413	1,499	1,453	1,362		1,415	0,056
		1,348	1,351	1,446	1,445			
Lab-5	(αs)	1,425	1,527	1,553	1,422		1,482	0,068
Lab-6	(αs)	1,409	1,470	1,516	1,455		1,463	0,044
Lab-7	(γ)	1,254	1,277	1,269	1,254		1,264	0,011
Lab-8	(Rn)	1,449	1,390	1,430			1,423	0,030
Lab-9	(gα)	1,52	1,56	1,25	1,41		1,43	0,14
Lab-10	(Rn)	1,437	1,265	1,375	1,393		1,368	0,073
Lab-11	(αs)	1,374	1,321	1,344	1,341		1,345	0,022
Lab-12*	(αs)	1,436	1,528				1,482	0,065
Lab-13	(γ)	1,405	1,497	1,388	1,402	1,354	1,409	0,053
				Moyenne globale		1,403		

*Incertitude de mesure: ±0,019

Tableau 3 - Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le BL-4a

		Bq g^{-1}					Moyenne	E.-T.
Lab-1	(αs)	15,30	15,43	15,09	15,35		15,29	0,15
Lab-2	(gα)	15,9	17,0	16,3	15,1	14,8	15,8	0,9
Lab-3	(γ)	16,17	16,11	15,80	15,93		16,00	0,17
Lab-4	(Rn)	14,62	15,20	15,10	14,49		15,27	0,56
		15,22	15,93	15,56	16,03			
Lab-5	(αs)	16,28	15,55	16,43	17,95		16,55	1,01
Lab-6	(αs)	15,29	15,43	15,69	15,86		15,57	0,26
Lab-7	(γ)	13,39	13,54	13,43	13,43		13,45	0,06
Lab-8	(Rn)	17,00	16,57	16,99	16,27		16,71	0,35
Lab-9	(gα)	15,5	16,0	15,2	15,8		15,6	0,35
Lab-10	(Rn)	13,86	15,47	14,52	15,54		14,85	0,81
Lab-11	(αs)	14,21	14,48	14,61	15,30		14,65	0,46
Lab-12*	(αs)	15,73	15,54				15,64	0,13
Lab-13	(γ)	15,61	15,84	16,26	15,85	16,11	15,93	0,25
				Moyenne globale		15,48		

*Incertitude de mesure: ±0,09

Tableau 4 - Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le DH-1a

		Bq g^{-1}					Moyenne	E.-T.
Lab-1	(αs)	26,89	29,00	27,77	28,50		28,04	0,92
Lab-2	(gα)	32,9	31,8	31,3	32,4		32,1	0,7
Lab-3	(γ)	32,53	32,53	32,84	32,72		32,66	0,15
Lab-4	(Rn)	30,20	31,25	29,65	30,69		30,48	0,52
		30,32	30,13	30,54	31,04			
Lab-5	(αs)	34,90	32,02	35,77	34,66		34,34	1,62
Lab-6	(αs)	33,12	32,15	32,49	33,30		32,77	0,54
Lab-7	(γ)	29,19	27,94	28,60	28,31		28,51	0,53
Lab-8	(Rn)	31,78	31,61	32,74	31,70		31,96	0,53
Lab-9	(gα)	31,1	33,1	34,5	33,1		32,9	1,4
Lab-10	(Rn)	31,56	28,56	34,16	29,99		31,07	2,40
Lab-11	(αs)	30,83	31,26	31,14	31,43		31,17	0,25
Lab-12*	(αs)	31,41	31,08				31,25	0,23
Lab-13	(γ)	32,38	32,96	32,20	33,52	32,54	32,72	0,53
				Moyenne globale		31,49		

*Incertitude de mesure: ±0,15

Tableau 5 - Résultats, moyennes de laboratoire et écarts-types pour le ^{226}Ra dans le BL-5

		Bq g^{-1}						Moyenne	E.-T.
Lab-1	(αs)	770	768	802	802			785	19
Lab-2	(gα)	821	934	824	843	859	896	863	44
Lab-3	(γ)	905	898	894	906			901	6
Lab-4	(Rn)	870	867	857	854			859	13
		858	872	831	865				
Lab-5	(αs)	801	959	1007	1032			950	104
Lab-6	(αs)	815	834	841	832			830	11
Lab-7	(γ)	762	760	765	765			763	2,4
Lab-9	(gα)	857	951	849	810			867	60
Lab-10	(Rn)	776	829	767	812			796	29
Lab-11	(αs)	867	886	893	856			875	17
Lab-13	(γ)	929	910	912	906	947		921	17
				Moyenne globale 857					

ANALYSE DES RÉSULTATS

ÉTAT D'ÉQUILIBRE SÉCULAIRE

Au tableau 6, les activités recommandées pour le ^{226}Ra sont comparées avec celles prévues en supposant l'équilibre séculaire, c.-à-d. un rapport d'activité $^{238}U/^{226}Ra$ de 1,000. On s'est basé sur une activité spécifique de 12,4365 ± 0,0068 kBq g^{-1} d'^{238}U et une abondance de 99,274% pour cet isotope (9, 10). On a utilisé les concentrations en uranium recommandées (1-4), et les estimations d'incertitude ont été évaluées à partir des incertitudes prévues des composants. Les résultats confirment que ^{226}Ra est presque, sinon totalement, en état d'équilibre séculaire dans chaque matériau: il n'y a pas de différence statistique significative entre les activités du ^{226}Ra recommandées et les activités prévues en considérant l'équilibre séculaire.

Tableau 6 - Comparaison des activités du ^{226}Ra recommandées avec les activités prévues pour le rapport $^{238}U/^{226}Ra$ en conditions d'équilibre séculaire

Matériau	% de U	Rapport d'activité du ^{226}Ra (recommandé/ équilibre)	Confiance de ±95%
DL-1a	0,0116	0,980	0,039
BL-4a	0,1248	1,004	0,035
DH-1a	0,260	0,981	0,036
BL-5	7,09	0,980	0,044

PRÉCISION DES MESURES

Les écarts-types à l'intérieur des laboratoires pour les mesures effectuées en double sont généralement supérieurs aux écarts-types prévus d'après les statistiques de comptage seulement. Les variances observées reflètent par conséquent la reproductibilité de la méthode. Il est probable que la variance de la concentration en radium entre les échantillons (inhomogénéité) ne soit pas une composante significative des variances observées (voir annexe C).

Les résultats du présent programme n'ont pas permis de démontrer qu'une méthode particulière offre plus de précision qu'une autre. Les mesures par spectrométrie gamma qui ne nécessitent pas de prétraitement chimique devraient, par leur nature, présenter une moins grande variabilité de la méthodologie: cependant, on peut obtenir une reproductibilité comparable en utilisant d'autres méthodes dans certains cas (Fig. 1). Les résultats n'ont pas permis non plus de démontrer l'existence de relations évidentes entre la précision d'une part et l'activité par gramme ou la nature du minerai (uranium ou uranium-thorium) d'autre part.

BIAIS ENTRE LES LABORATOIRES

Bien que l'effet soit quelque peu masqué par les variances à l'intérieur des laboratoires, les valeurs moyennes des laboratoires ont généralement tendance à conserver un ordre régulier pour les quatre matériaux de référence. Cette caractéristique indique évidemment un biais entre les laboratoires qui peut être attribué au biais de l'étalonnage et/ou aux différences systématiques de l'étalonnage/mesure.

RATTACHABILITÉ

Les intervalles de confiance de 95% pour les valeurs recommandées de l'activité du ^{226}Ra indiquent le degré actuel du consensus réalisable pour les minerais de composition connue par les analystes qualifiés qui se servent de techniques reconnues. Étant donné que dans douze des treize laboratoires participants, on a utilisé les étalons de radium certifiés du NBS (incertitudes sur la masse totale <2%) pour les opérations d'étalonnage, les valeurs recommandées de l'activité du ^{226}Ra pour le DL-1a, le BL-4a, le DH-1a et le BL-5 peuvent être reliées à ces étalons et à l'activité spécifique de $3,657 \times 10^{10}$ Bq g^{-1}.

QUALITÉ DES DONNÉES DE CERTIFICATION

Le rapport de l'écart-type entre labora-

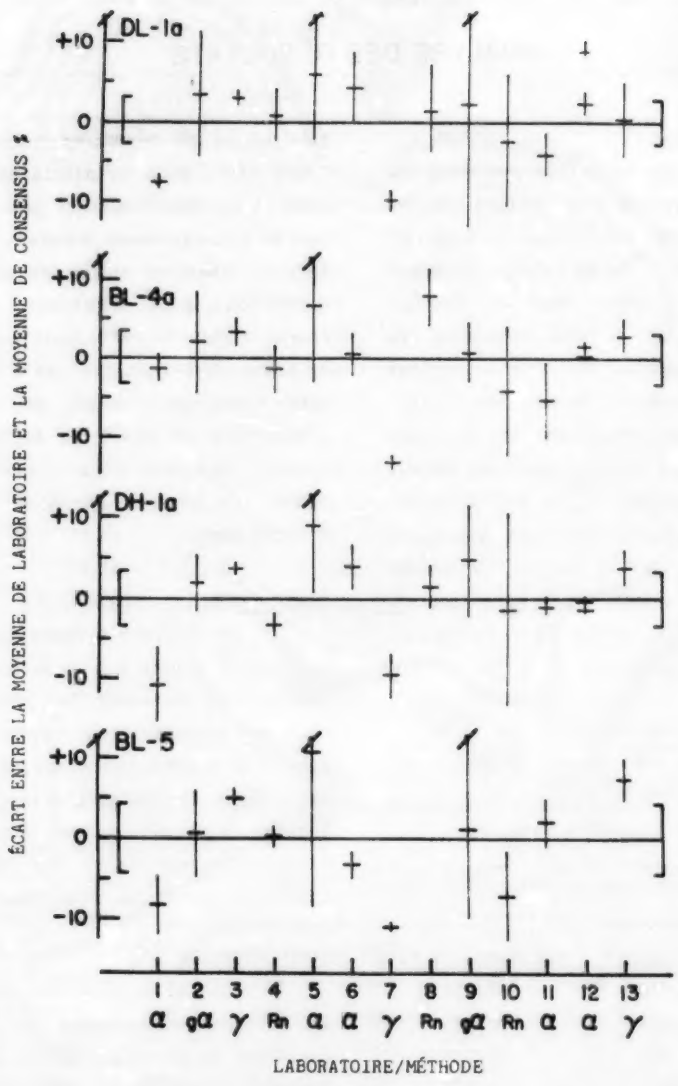

Fig. 1 - Distribution par rapport aux valeurs recommandées des activités moyennes du ^{226}Ra à l'intérieur des laboratoires. Les barres verticales sont les intervalles de confiance de 95% estimés à partir des valeurs calculées en double. Les parenthèses indiquent les intervalles de confiance de 95% pour les valeurs recommandées. Les résultats obtenus du laboratoire 12 sont présentés séparément avec des estimations d'incertitude distinctes.

toires à l'écart type à l'intérieur des laboratoires, σ_B/σ_A, où

$$\sigma_B = \sqrt{\sum_i^k \left[(\bar{x}_i . - \sum_i^k \bar{x}_i .)/k \right]^2 / (k-1)}$$

est une mesure de la qualité des données de certification basée sur les résultats de l'analyse élémentaire des matériaux de référence du PCMRC (11). La limite maximale admissible pour σ_B/σ_A est de 3.

Le critère de certification d'un élément dans un matériau de référence est le paramètre RP, le pourcentage des groupes de résultats qui doivent être rejetés pour qu'on obtienne une valeur de σ_B/σ_A égale ou inférieure à la limite maximale admissible. RP ne doit pas dépasser 15%.

On ne peut pas conclure a priori que les données de certification pour un radionucléide sont de qualité acceptable à partir du seul fait qu'ils répondent aux critères de certification déduits pour l'analyse élémentaire. D'après le tableau 7, cependant, les résultats interlaboratoires actuels pour le ^{226}Ra permettent de le faire. Les écarts-types relativement élevés à l'intérieur de certains laboratoires, p. ex., N° 9, 10, 5 et 5 pour le DL-1a, le DH-1a, le BL-4a et BL-5 respectivement, entraînent un accroissement de la valeur de σ_A, ce qui se traduit par une réduction de la valeur de σ_B/σ_A. Cependant, même si l'on ignore ces laboratoires dans les calculs de σ_A, on obtient une valeur de σ_B/σ_A <3 avec RP = 0,0. Considérant ces résultats, nous croyons qu'il faudrait porter une attention particulière à l'évaluation de la qualité des données obtenues dans les prochains programmes interlaboratoires pour le ^{226}Ra (et éventuellement d'autres radionucléides) en appliquant le même critère qu'aux données de l'analyse élémentaire.

Tableau 7 - Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour le ^{226}Ra

RM	Nombre de groupes de résultats	σ_B/σ_A Tous les résultats	RP %
DL-1a	13	1,30	0,0
BL-4a	13	2,02	0,0
DH-1a	13	2,23	0,0
BL-5	11	1,98	0,0

BIBLIOGRAPHIE

1. Steger, H.F. et Bowman, W.S. "DL-1a: a certified uranium-thorium reference ore"; CANMET Report 80-10E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1980.

2. Steger, H.F., Bowman, W.S., Zechanowitsch, G. et Sutarno, R. "BL-2a and BL-4a: certified uranium reference ores"; CANMET Report 82-6E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1982.

3. Steger, H.F., Bowman, W.S. et Zechanowitsch, G. "DH-1a: a certified uranium-thorium reference ore"; CANMET Report 81-11E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1981.

4. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Uranium ore BL-5: a certified reference material"; CANMET Report 79-4; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

5. Ramthun, H. "Half-life and specific activity of ^{226}Ra"; Nukleonik 8:244-247; 1966. [Chem Abstr 65:6599e; 1966.]

6. Martin, G.R. et Tuck, D.G. "The specific activity of radium"; Int J Applied Radiation and Isotopes 5:141-145; 1959.

7. Lark, P.D., Craven, B.R. et Bosworth, R.C.L. "The handling of chemical data"; Permagon Press; Oxford; 1968.

8. Brownlee, K.A. "Statistical theory and methodology in science and engineering"; John Wiley and Sons, Inc.; New York; 1960.

9. Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C. et Essling, A.M. "Precision measurement of half-lives and specific activities of uranium-235 and ^{238}U"; Phys Rev C 3(4):1889-1906; 1971.

10. Friedlander, G., Kennedy, J.W. et Miller, J.M. "Nuclear and radiochemistry, second edition"; John Wiley and Sons, Inc.; New York; 1964.

11. Steger, H.F. "A re-assessment of the criterion for certificability in CCRMP"; Geostandards Newsletter VI:17-23; 1982.

ANNEXE A

LABORATOIRES PARTICIPANTS
RAPPORTS DES LABORATOIRES SOUS CONTRAT

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Lab-1: Université de Calgary, Département de physique, Calgary (Alberta).
C.J. Bland et P. Jarvis

Lab-2: Saskatchewan Research Council, Analytical Chemistry Division, Saskatoon (Saskatchewan).
G. Smithson, V. Penner et R. Ortlepp

Lab-3: a) Commission géologique du Canada, Ottawa, Division des méthodes géophysiques.
R.L. Grasty

Lab-4: b) Commission géologique du Canada, Ottawa, Sous-division de la géochimie des ressources, recherches d'exploration.
W. Dyck, J.C. Pelchat et H. Schneeberger

Lab-5: B.C. Research, Division of Extractive Metallurgy, Vancouver (Colombie-Britannique).
B. Caughlin, G.P. Lee et R.W. Lawrence

Lab-6: Monenco Analytical Laboratories, Calgary (Alberta).
N. Chiu et J. Dean

Lab-7: Los Alamos National Laboratory, Group H-8, Environmental Surveillance, Los Alamos (Nouveau-Mexique).
E.S. Gladney

Lab-8: Pêches et Océans Canada, Institut des eaux douces, Winnipeg (Manitoba).
P. Wilkinson, N. Vasudeva et D. Fox

Lab-9: Commission de contrôle de l'énergie atomique, Direction générale, autorisations du cycle du combustible et des matériaux, Ottawa (Ontario).
R.A. Washington, E.C. Laishley et D.F. Sullivan

Lab-10: Denison Mines Ltd., Elliot Lake (Ontario).
Doo-Hong Kim

Lab-11: University of Waterloo, Waterloo Research Institute, Waterloo (Ontario).
H.D. Sharma et B. Hauk

Lab-12: E.G. & G. Idaho, Inc., P.O. Box 1625, Idaho Falls (Idaho, 83415).
C.W. Sill

Lab-13: Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie, Laboratoires des sciences minérales, Laboratoires de chimie, Ottawa, Canada.
C.W. Smith, J.L. Dalton et R.H. McCorkell

Tableau 8 - Rapports présentés par les participants sous contrats terminés en janvier 1983*

Laboratoire	Titre	Contrat** N° de référence	Contrat** N° de série
Département de physique, Université de Calgary	Dosage du radium-226 dans des matériaux de référence uranifères pour fin de certification	23440-2-9064-1	OSQ82 00085
Waterloo Research Insititue, University of Waterloo	Dosage du radium-226 dans des matériaux de référence uranifères pour fin de certification	23440-2-9064-2	OSQ82 00086
Analytical Chemistry Division, Saskatchewan Research Council	Dosage du radium-226 dans des matériaux de référence uranifères pour fin de certification	23440-2-9064-3	OSQ82 00087
Extractive Metallurgy Division, B.C. Research	Dosage du radium-226 dans des matériaux de référence uranifères pour fin de certification	23440-2-9064-4	OSQ82 00088
Monenco Analytical Laboratories, Calgary, Alberta	Dosage du radium-226 dans des matériaux de référence uranifères pour fin de certification	23440-2-9064-5	OSQ82 00089

*Rapports adressés au Bureau des programmes de recherche, Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie, 555, rue Booth, Ottawa (Ontario), Canada K1A 0G1.

**Subventionné dans le cadre du Programme des minéraux et des sciences de la terre du CANMET, Projet des matériaux de référence (380001).

ANNEXE B

RÉSUMÉ DES MÉTHODES

Tableau 9 - Résumé des méthodes radiochimiques

	Sous-échantillon (plage, g)	Décomposition	Séparation du radium [a]	Références
Lab-1 (as)	1-4	Fusion au HNO_3, au HF, au KF, au pyrosulfate	$Pb(Ba)SO_4$/EDTA/$BaSO_4$ *	1,2
Lab-2 (ga)	1	Fusion au HF, au H_2SO_4, au pyrosulfate	$Pb(Ba)SO_4$/EDTA/$BaSO_4$ *	3
Lab-3 (γ)	3-300	(Mélangé avec de la poudre de silice à environ 2 kBq/300 g; placé dans des bidons scellés)		4,5
Lab-4 (Rn)	1	HNO_3,HF,HCl	(Émanation de radon d'une solution de HCl à 3,3%)	
Lab-5 (as)	1	HNO_3,$HClO_4$,HF	$BaSO_4$/DTPA/$BaSO_4$ *	6
Lab-6 (as)	1	Fusion au KF, au pyrosulfate	$Pb(Ba)SO_4$/DTPA/$BaSO_4$ *	3,7,8,9
Lab-7 (γ)	20-80	(Bidons de forme ordinaire remplis de minerai, scellés)		10
Lab-8 (Rn)	0,5	Fusion au HF, au HNO_3, au $HClO_4$, au H_2SO_4, au pyrosulfate	(Émanation de radon du EDTA 0,15 N)	11
Lab-9 (ga)	1	Fusion Na_2CO_3	$Pb(Ba)SO_4$/EDTA/$BaSO_4$ **	12
Lab-10 (Rn)	0,5	Fusion au H_2SO_4, au HF, au $NaClO_3/Na_2B_4O_7$(3:1)/ 80 mg de $BaSO_4$	Calciner le $BaSO_4$/cendres, HF, H_3PO_4, HCl; émanation de radon d'une solution de HCl à 20%	
Lab-11 (as)	1-2	Fusion au HF, au H_2SO_4, au pyrosulfate	$Pb(Ba)SO_4$/DTPA/$BaSO_4$ *	
Lab-12 (as)	0,25-0,5	Fusion au HNO_3, au KF, au pyrosulfate	$Pb(Ba)SO_4$/DTPA/$BaSO_4$ *	13
Lab-13 (γ)	0,5-10	(HNO_3,HF,HSO_4; résidu calciné, fondu avec du $Li_2B_4O_7$, coulé sous forme de rondelles vitreuses; pas de digestion acide pour le BL-4a ou le BL-5)		

a - $Pb(Ba)SO_4$/EDTA/$BaSO_4$ se rapporte à la séparation du radium à partir de la solution mère par coprécipitation avec du plomb et du baryum sous forme de sulfates comme produits d'entraînement, suivie de la dissolution en présence d'éthylènediaminetétraacétate et de la précipitation sélective du $Ba(Ra)SO_4$. DTPA désigne le diéthylènetriaminepenta acétate.

* Indique que la fraction de récupération du baryum (radium) a été évaluée au moyen de la spectrométrie gamma par mesure du ^{133}Ba ajouté comme traceur.

** La fraction de récupération du baryum (radium) a été évaluée par la mesure spectrophotométrique de l'absorption atomique du baryum après les mesures radiochimiques.

Tableau 10 - Résumé des méthodes de mesure pour le ^{226}Ra

	Méthode[a]	Mat. de réf. pour l'étalonnage du ^{226}Ra[aa]	Références
Lab-1	(α_s) DBS, ^{226}Ra de 4,78 + 4,59 MeV, correction pour les interférences de queue d'énergie supérieure. Un manchon de filtration constitue la base de la chambre de comptage.	NBS 4957 (1,8%)	2
Lab-2	(β_s) ZnS-mylar/TPM. ^{222}Rn + produit de filiation formé in situ pendant une période définie. Correction pour le ^{223}Ra.	NBS 4953-C (1,3%)	3
Lab-3	(γ) NaI(Tl), deux 5 x 5. ^{214}Bi de 1660-1860 keV, correction pour les interférences spectrales du ^{40}K et du ^{208}Tl. Scellé pendant plus de 30 d.	NBS 4957 (1,8%)	4,5
Lab-4	(Rn) Cellule de Lucas/TPM, correction pour l'état d'équilibre $^{222}Rn/^{226}Ra$. Transfert par balayage à l'air à partir de 295 mL de solution scellée pendant une période connue.	NBS 4955 (3,6%) NBS 4957 (1,8%)	14
Lab-5	(α_s) DBS	NBS 4957 (1,8%)	
Lab-6	(α_s) DBS. Comptage des pics photoélectriques α du ^{226}Ra avant interférence des queues dues à la désintégration in situ.	NBS 4957 (1,8%)	
Lab-7	(γ) Ge(Li), ^{214}Bi de 609 KeV, scellé pendant plus de 30 d.	NBS 4958 (1,8%)	10
Lab-8	(Rn) Cellule de Lucas/TPM. Rn piégé sur du C activé (-50°C) avec balayage à l'He. Libéré à 450°C par balayage à l'He vers une cellule sous vide.	NBS 4953-C (1,3%)	15,16
Lab-9	(β_s) CPF/détecteur de protection contre les rayons cosmiques. Intervalle de désintégration pour réduire l'interférence du ^{224}Ra, ^{233}Ra, et permettre la formation théorique des produits de filiation du ^{226}Ra.	NBS 4964-B (0,5%)	

Tableau 10 - (suite)

	Méthode*	Mat. de réf. pour l'étalonnage du ^{226}Ra**	Références
Lab-10	(Rn) Cellule de Lucas/TPM. Balayage à l'air à vide après une période de désintégration in situ connue.	EPA 1907-1-14 (10,2%)	17
Lab-11	(αs) DBS. Comptage des pics photoélectriques α du ^{226}Ra avant interférence de désintégration appréciable par les queues de pics photo-électriques d'énergie supérieure.	NBS 4959 (1,3%)	
Lab-12	(αs) DBS. Pics photoélectriques α de ^{226}Ra. L'optimisation des méthodes d'isolation du $Ba(Ra)SO_4$ a permis une résolution avec LMH de 75-85 keV sans interférences des queues.		13
13	(γ) Coaxial véritable de 56 cm^3 de GeGP, ^{214}Pb + ^{214}Bi (295 + 352 + 609 keV) après plus de 30 d.	NBS 4959 (1,3%)	

*abréviations: (αs) DBS - spectrométrie alpha à l'aide d'un détecteur à barrière de surface au silicium; (g_α) - comptage du total des particules alpha; (γ) - spectrométrie gamma; (Rn) - comptage du radon; TPM - tube photomultiplicateur; CPF - compteur proportionnel à flux continu; GeGP - germanium de grande pureté; LMH - largeur à mi-hauteur.

**NBS = U.S. National Bureau of Standards. Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes publiées en μg de radium à un confiance de 99%.

EPA = solution de référence de l'U.S. Environmental Protection Agency.

RÉFÉRENCES INDIQUÉES, MÉTHODES RADIOCHIMIQUES

1. Sill, C.W., Puphal, K.W. et Hindman, F.D. "Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil "; Anal Chem 46:1725-1737; 1974.

2. Bland, C.J. Communication presented to Alpha Sub-Group, ICRM, Geel, Belgium (1981); Int J Appl Radiation and Isotopes, à paraître.

3. Smithson, G.L., Dalton, J.L. et Mason, G.L. "Radiochemical procedures for the determination of selected members of the uranium and thorium series"; CANMET Report 78-22; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

4. Grasty, R.L., Bristow, Q., Cameron, G.W., Dyck, W., Grant, J.A. et Killeen, P. "Primary calibration of a laboratory gamma-ray spectrometer for the measurement of potassium, uranium, and thorium"; Symposium on Uranium Exploration Methods, NEA/IAEA; Paris, juin 1982.

5. Grasty, R.L. "A general calibration procedure for airborne gamma spectrometers"; dans le Report of Activities, Part C, Geol Surv Can Paper 77-1c, 61-62; 1977.

6. Wiles, D. et DeJong, I.; Chemistry Department, Carleton University, communication privée.

7. Sill, C.W. "Determination of thorium and uranium isotopes in ores and mill tailings by alpha spectrometry"; Anal Chem 49:618-621; 1977.

8. Sill, C.W. "Separation and radiochemical determination of uranium and the trans-uranium elements using barium sulphate"; Health Phys 17:89-94; 1969.

9. Sill, C.W. et Williams, R.L. "Radiochemical determination of uranium and the trans-uranium elements in process solutions and environmental samples"; Anal Chem 41:1624-1632; 1969.

10. Gladney, E.S., Eberhardt, W. et Peters, R.J. "Determination of ^{226}Ra in CCRMP reference samples by independent nuclear methods"; Geostandards Newsletter 6(1):5-6; 1982.

11. Sill, C.W. et Willis, C.P. "Radiochemical determination of lead-210 in uranium ores and air dusts"; Anal Chem 49:302-306; 1977.

12. Rand, M.C., Greenberg, A.E. et Taras, M.J. (rédacteurs) "Standard methods for the examination of water and wastewater"; Washington; American Public Health Association (en collaboration avec l'American Waterworks Assoc. et la Water Pollution Control Federation); 1976.

13. Sill, C.W. "Determination of ^{226}Ra by high resolution alpha spectrometry"; 28th Ann Meet Health Phys Soc; juin 19-23, 1983; Baltimore, Md.

14. Dyck, W. "Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in Geochemical Surveys No. 10; Radon determination apparatus for geochemical prospecting for uranium"; Geol Surv Can Paper 18-21; 1969.

15. Broecker, W.S. "An application of natural radon to problems in ocean circulation"; Proc Symp Diffusion in Oceans and Freshwaters, LDGO; septembre 1964, Columbia University, New York.

16. Mathieu, G.G. "^{222}Rn - ^{226}Ra technique of analysis"; Ann Tech Rep COO-2185; Lamont-Doherty Geological Observatory; Palisades, New York; 1977.

17. Rushing, D.E. "α-scintillation counters (using zinc sulfide phosphors)"; U.S. Public Health Service Pub 999-RH-32; 25-35; 1967.

ANNEXE C

ESTIMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ DU RADIUM DANS LE BL-5

ESTIMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ DU RADIUM DANS LE BL-5

Le degré d'homogénéité du ^{226}Ra dans le BL-5 a été évalué par l'analyse statistique des intensités associées de pics photoélectriques de rayons gamma produits par des sous-échantillons de 1 g pris dans 10 bouteilles choisies au hasard.

Les échantillons pesés de 1 g ont été transférés dans des capsules d'aluminium de 3,18 cm de diamètre et formés en disques uniformes à 140 MPa dans une presse à pastilles. On a scellé à l'aide d'une pellicule de mylar la face découverte et on a monté le disque sur la fenêtre d'extrémité d'un spectromètre à germanium coaxial de 56 cm^3. On a obtenu le spectre pendant 4500 s.

Le radium 226 présente seulement un pic photoélectrique de rayons gamma à 186,2 keV ayant une énergie suffisante pour qu'on puisse s'en servir; cependant, ce pic n'est pas distinct d'un pic à 185,7 keV produit par l'^{235}U (1). D'après les mesures effectuées dans les conditions expérimentales actuelles, les contributions relatives au pic photoélectrique non résolu pour un minerai à l'équilibre séculaire sont d'environ 58:42 (^{226}Ra:^{235}U). Ce pic photoélectrique permet donc d'évaluer seulement l'homogénéité combinée (radium et uranium); cependant, l'homogénéité du radium a été démontrée (2).

On peut faire une évaluation indirecte de l'homogénéité du ^{226}Ra indépendamment de l'uranium au moyen de l'analyse statistique des pics photoélectriques dus au ^{214}Pb et au ^{214}Bi, puisque les activités de ces isotopes sont proportionnelles à l'activité du ^{226}Ra. Il faut dans ce cas supposer que le taux d'émanation du ^{222}Rn est faible, car les activités de ces produits de filiation du radon pourraient être redistribuées en raison de la diffusion des gaz. On a mesuré un taux d'émanation du BL-5 de 2,9 ± 0,6% (3).

On s'est servi pour cette évaluation de l'homogénéité des pics photoélectriques à 242,0, 295,4 et 352,0 keV (^{214}Pb) et 609,3 keV (^{214}Bi). On s'est basé sur l'intensité cumulée de ces pics photoélectriques (I) pour réduire la contribution des statistiques de comptage à la variance. Les données de mesure sont présentées au tableau 11.

D'après les résultats de l'analyse de variance (tableau 12), il n'y a pas de différence appréciable entre la variance à l'intérieur des bouteilles et la variance entre les bouteilles (4).

La variance observée dans la réponse de l'échantillon pour un pic photoélectrique donné est le résultat des variances dans l'activité du radium, dans la préparation de l'échantillon, dans la réponse du spectromètre et dans les statistiques de comptage. Les deux dernières contributions ont été évaluées indépendamment, la première en combinant le comptage d'un moniteur avec les mesures de l'échantillon, et la deuxième par les comptages intégrals et ambiants et l'estimation $\sigma N \simeq \sqrt{N}$ (5).

Les estimations des composantes de la variance sont présentées au tableau 13. La composante résiduelle, calculée par la formule $(\text{observée}^2 - \text{statistiques de comptage}^2 - \text{réponse}^2)^{1/2}$, donne une estimation de l'écart-type relatif combiné attribuable à la préparation de l'échantillon (géométrie de masse) et à toute inhomogénéité du radium. On estime donc que la distribution du ^{226}Ra dans des échantillons de BL-5 de 1 g présente un coefficient de variation beaucoup plus petit que 1%.

Tableau 11 - Taux de comptage des pics photoélectriques nets pour des échantillons de BL-5 de 1 g

Bouteille (échantillon)	Taux de comptage de pics photoélectriques, $s^{-1}g^{-1}$				
	186 KeV	352 KeV	609 KeV	$\Sigma(^{214}Bi + ^{214}Pb)$	$\Sigma(^{226}Ra + ^{235}U)$
1 (a)	8,30	21,63	11,49	53,7	6,47
(b)	8,52	22,03	11,83	54,9	6,44
(c)	8,47	22,16	11,74	55,3	6,53
(d)	8,45	22,24	11,98	55,5	6,56
(e)	8,36	22,02	11,71	54,6	6,53
(f)	8,50	22,18	11,83	55,2	6,50
2 (a)	8,39	22,07	11,69	54,7	6,52
(b)	8,49	22,08	11,72	54,8	6,46
(c)	8,44	22,10	11,71	55,0	6,52
(d)	8,44	22,32	11,82	55,4	6,57
(e)	8,27	21,88	11,59	54,4	6,58
(f)	8,45	22,14	11,71	54,9	6,50
3	8,35	21,79	11,66	54,1	6,47
4	8,27	21,73	11,65	54,3	6,57
5	8,37	22,35	11,89	55,3	6,61
6	8,33	22,00	11,72	54,6	6,56
7	8,47	22,27	11,78	55,2	6,51
8	8,48	22,20	11,71	55,3	6,52
9	8,62	22,33	11,91	55,7	6,46
10	8,49	22,22	11,74	55,4	6,52
Moyenne:	8,41	22,09	11,73	54,8	6,52
Écart-type:	0,11	0,20	0,12	0,52	0,046

Tableau 12 - Analyses de variance pour les intensités de spectrométrie gamma

Source	Degrés de liberté	Carré moyen		
		186 KeV	609 KeV	$\Sigma(^{214}Bi + ^{214}Pb)$
Entre bouteilles	9	$1,0572 \times 10^{-2}$	$9,4923 \times 10^{-3}$	$2,5693 \times 10^{-1}$
À l'intérieur des bouteilles	10	$6,7346 \times 10^{-3}$	$1,6087 \times 10^{-2}$	$2,7589 \times 10^{-1}$
Rapport de F		1,570	0,5901	0,9313

$F_{0,05}(9,10) = 3,02$; l'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre la variance à l'intérieur des bouteilles et celle entre les bouteilles est acceptée (4).

Tableau 13 - Estimation des composantes de la variance

Source	Écart-type relatif, %				
	186 KeV	352 KeV	609 KeV	$\Sigma(^{214}Bi + ^{214}Pb)$	$\Sigma(^{226}Ra + ^{235}U)$
Composante	1,31	0,91	1,02	0,95	0,71
Statistiques de comptage	0,92	0,42	0,56	0,27	0,92
Réponse du spectromètre	0,9	0,5	0,5	0,6	-
Composante résiduelle	0,3	0,6	0,7	0,7	-

BIBLIOGRAPHIE POUR LES ANNEXES

1. Adams, F., Dams, R. et Crouthamel, C.E. "Applied gamma-ray spectrometry, second edition"; Permagon Press, Oxford; 1970.

2. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Uranium ore BL-5 - A certified reference material"; CANMET Report 79-4; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

3. McCorkell, R.H., Laboratoires des sciences minérales, CANMET, communication privée.

4. Lark, P.D., Craven, B.R. et Bosworth, R.C. "The handling of chemical data"; Permagon Press, Oxford; 1968.

5. Freidlander, G., Kennedy, J.W. et Miller, J.M. "Nuclear and radiochemistry, second edition"; John Wiley and Sons Inc., New York; 1964.

CANMET REPORTS

Recent CANMET reports presently available or soon to be released through Printing and Publishing, Supply and Services, Canada (addresses on inside front cover), or from CANMET Publications Office, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

Les récents rapports de CANMET, qui sont présentement disponibles ou qui le seront bientôt peuvent être obtenus de la direction de l'Imprimerie et de l'Edition, Approvisionnements et Services Canada (adresses au verso de la page couverture), ou du Bureau de vente et distribution de CANMET, 555, rue Booth, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

81-13E MA-2: A certified gold reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/81-13E, ISBN 0-660-11149-7; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

82-1E Silica fume in concrete - preliminary investigation; G.G. Carette and V.M. Malhotra;
Cat. No. M38-13/82-1E, ISBN 0-660-11181-0; Price: $6.50 Canada, $7.80 other countries.

82-2E Impact of excessive aromatics in oil sand syndrudes on production and quality of middle distillate fuels; M.F. Wilson;
Cat. No. M38-13/82-2E, ISBN 0-660-11157-8; Price: $2.75 Canada, $3.30 other countries.

82-4E The chemistry, generation and treatment of thiosalts in milling effluents - A non-critical summary of CANMET investigations 1976-1982; edited and compiled by M. Wasserlauf and J.E. Dutrizac;
Cat. No. M38-13/82-4E, ISBN 0-660-11276-0; Price: $9.00 Canada, $10.80 other countries.

82-6E BL-2a and BL-4a: Certified uranium reference ores; H.F. Steger, W.S. Bowman and G. Zechanowitsch and R. Sutarno;
Cat. No. M38-13/82-6E, ISBN 0-660-11179-9; Price: $4.95 Canada, $5.95 other countries.

82-7E Small-scale continuous selective flotation of a New Brunswick massive sulphide ore; A.I. Stemerowicz, T.F. Berry, R.H. Bredin and G.W. Leigh;
Cat. No. M38-13/82-7E, ISBN 0-660-11247-7; Price: $5.50 Canada, $6.60 other countries.

82-8E Canadian R&D studies of partially briquetted coke oven charges; J.T. Price, J.F. Gransden and W.R. Leeder;
Cat. No. M38-13/82-8E, ISBN 0-660-11217-5; Price: $4.50 Canada, $5.40 other countries.

82-9E CANMET Review 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9E, ISBN 0-660-11310-4; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-9F Revue de CANMET 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9F; ISBN 0-660-91054-3; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-11E Summaries of CANMET energy research contracts; compiled by T.P. Lanzer;
Cat. No. M38-13/82-11E; ISBN 0-660-11327-9; Price: $6.75 Canada, $8.10 other countries.

82-14E MP-1a: A certified reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/82-14E; ISBN 0-660-11234-5; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

83-3E Certified reference materials; compiled by H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3E; ISBN 0-660-11338-4; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.

83-3F Matériaux de référence; compilé par H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3F; ISBN 0-660-91047-0; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.